



(51) 国際特許分類6 H01M 2/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/03161 (43) 国際公開日 1999年1月21日(21.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03056 (22) 国際出願日 1998年7月7日(07.07.98) (30) 優先権データ 特願平9/196370 1997年7月8日(08.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大村 等(OHMURA, Hitoshi)(JP/JP) 友森龍夫(TOMOMORI, Tatsuo)(JP/JP) 大村英雄(OHMURA, Hideo)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi, (JP) 山根啓二(YAMANE, Keiji)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 太田明男(OHTA, Akio) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーロパ特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL SHEET FOR BATTERY CASE, BATTERY CASE, AND BATTERY MANUFACTURED BY USING THE CASE (54) 発明の名称 電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池 (57) Abstract A battery case whose inner surface has a surface-treatment layer with a low internal resistance and whose outer surface has a surface treatment layer which has a high quality and is excellent in continuous formability; and a surface-treated steel sheet which can be suitably applied to the manufacture of a battery case. The battery case has a nickel-phosphorus alloy layer on its inner surface and, in some cases, further a nickel-cobalt alloy layer under the nickel-phosphorus layer. It is preferable that a nickel-cobalt alloy layer is formed on the outer surface of the battery case. A battery manufactured by using such a case has an excellent battery performance.		

(57)要約

本発明は、電池ケース内面においては、内部抵抗の低い表面処理層を有し、電池ケース外面においては、高品質でしかも連続成形性にも優れた表面処理層を有する電池ケースを提供することを目的とする。また、電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを目的とする。このため、本発明の電池ケースは、内面にニッケル－リン合金層が形成され、場合によりその下層にはニッケル－コバルト合金層が形成されている構成となっている。また、電池ケース外面にニッケル－コバルト合金層が形成されているのが好ましい。このような電池ケースを用いて製造した電池は電池性能に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池

5 技術分野

本発明は、電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池に関する。

背景技術

- 10 従来、1次電池のアルカリマンガン電池や2次電池のニッケルカドニウム電池、さらに近年、新しい2次電池として需要の伸びが期待されているニッケル水素電池など強アルカリ液を封入する電池ケースには、冷延鋼板をプレス加工後、バレルめっきする方法のいわゆる後めっき法、あるいはニッケルめっき鋼板をプレス加工して電池ケースにするいわゆる先めっき法が採用されてきていて、従来多くの改良提案がされてきていて、本発明者らも先に内部抵抗の低い電池ケース用としてすぐれた表面処理鋼板について提案した。（国際公開番号WO 95/11527）

- さらに、近年、電池ケースのプレス成形法として、電池容量の増大を図るため、多段深絞り法に替わって、薄肉化する方法としてD I (drawing and
20 ironing) 成形法も用いられるようになった（特公平7-99686号公報）。このD I 成形法やD T R (drawing thin and red raw) 成形法は、底面厚よりケース側壁厚が薄くなる分だけ、正極、負極活物質が多く充填でき、電池の容量増加が図れるとともに、ケース底が厚いため、電池の耐圧強度の向上をも得られる利点がある。

- 25 ところで、D I 成形法やD T R 成形法は前述のように、電池容量の増大には有効な成形法であるが、一方成形性においては、従来法である多段深絞り成形法に

比較して、材料の変形抵抗が大きいため、連続成形性において不利な側面を有する。

具体的には、D I 成形法やD T R 成形法のカッピング工程でのパウダリング性（めっき層の粉状脱落）が劣る場合、しごき工程でダイならびにパンチに付着し、
5 その結果としてケース側壁に疵を生じることになる。この現象は深絞り成形でも同様のことが起こるが、D I 成形法やD T R 成形法は、ケース壁面の表面粗さが小さく、より光沢のある外観になることから、上記の疵が目立ちやすくなり、パウダリング性の良否は、D I 成形法やD T R 成形法のほうがより重要になる。また、D I 成形法やD T R 成形法は絞り成形に比べて材料と工具の接触面圧が高い
10 ため、工具寿命の点から潤滑性の良好なことが求められる。従って、材料面からはパウダリング性が良好な材料が求められることになる。

しかし、従来からケースの外面となる面には光沢ニッケルめっきされたそのままの材料が使用されており、この光沢ニッケルめっきはプレス成形時のパウダリング性に劣るという問題点を有する。さらに光沢めっきの場合、電析の結晶粒を
15 微細化するための硫黄含有有機添加物（例えば C-SO_2 -基を持つスルホン酸など）を含んでおり、硫黄が電析時にめっき被膜中に吸着されているため、D I 成形、D T R 成形のしごき、および、ストレッチ工程での材料温度の上昇により、硫黄による脆化が助長されて、よりパウダリング性を劣化させるという問題点もある。

20 本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、電池ケース内面においては、内部抵抗の低い表面処理層を有し、電池ケース外面においては、高品質でしかも連続成形性にも優れた表面処理層を有する電池ケースを提供せんとするものである。

また、電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を
25 提供することをも技術的課題とする。

さらに本発明の他の技術的課題は、D I 成形法やD T R 成形後におけるケース

- 抜け性（ストリッピング性）の向上にある。これは、ケース加工においては、前記のパウダリング性に加えプレス最終工程のパンチからケースを抜く場合の難易度（ストリッピング性）が重要であることに鑑みたものである。ストリッピング時においては、ケース端部につめをかけてパンチからケースを抜くのであるが、
- 5 ストリッピング性が劣ると、ケース開口端に折れや裂けが生じる頻度が高くなり、生産性を阻害するという問題があった。

発明の開示

- 本発明の電池ケースは、内面にニッケルーリン合金層が形成されていることを
- 10 特徴とする。

本発明の電池ケースは、内面には、ニッケルーリン合金層が形成されており、外面にはニッケルーコバルト合金層が形成されていることを特徴とする。

- 本発明の電池ケースは、内面にはニッケルーリン合金層が形成され、外面の表層にはニッケルーコバルト合金層が形成され、さらに外面の下層にはニッケルー
- 15 リン合金層が形成されていることを特徴とする。

これらの電池ケースは、外面側になる面の表層のニッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあることが望ましい。

- 本発明の電池ケースは、内面の表層にはニッケルーリン合金層が形成され、内面の下層にはニッケルーコバルト合金層が形成され、外面の表層にはニッケルー
- 20 コバルト合金層が形成され、外面の下層にはニッケルーコバルト合金層が形成されていることを特徴とする。

この電池ケースにおいては、外面下層ニッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあつて、かつ内面のニッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が1.0～2.0重量%の範囲にあることが望ましい。

- 25 これらの電池ケースは、絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって得られたものであることが望ましい。

これらの電池ケースは、ニッケルーリン合金層中のリン含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあることが望ましい。

これらの電池ケースは、ニッケルーリン合金層の厚さが0.1～4.0 μm の範囲にあることが望ましい。

- 5 これらの電池ケースは、ニッケルーコバルト合金層の厚さが0.1～2.0 μm の範囲にあることが望ましい。

本発明の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金層が形成されていることを特徴とする。

- 10 本発明の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金層が形成されており、外面側になる面にニッケルーコバルト合金層が形成されていることを特徴とする。

- 15 本発明の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金層が形成されており、外面側になる面の表層にはニッケルーコバルト合金層が形成されて、外面側になる面の下層にはニッケルーリン合金層が形成されていることを特徴とする。

- 20 本発明の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面の表層にはニッケルーリン合金層が形成され、内面側になる面の下層にはニッケルーコバルト合金層が形成されており、外面側になる面の表層にはニッケルーコバルト合金層が形成され、外面側になる面の下層にはニッケルーコバルト合金層が形成されていることを特徴とする。

これらの表面処理鋼板においては、ニッケルーリン合金層中のリン含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあることが望ましい。

これらの表面処理鋼板においては、外面側になる面の表層のニッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあることが望ましい。

- 25 これらの表面処理鋼板においては、外面下層のニッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあって、かつ内面下層のニッケル

ーコバルト合金層中のコバルト含有量が1.0～2.0重量%の範囲にあることが望ましい。

これらの表面処理鋼板においては、ニッケルーリン合金層の厚さが0.1～4.0 μm の範囲にあることが望ましい。

- 5 これらの表面処理鋼板においては、ニッケルーコバルト合金層の厚さが0.1～2.0 μm の範囲にあることが望ましい。

本発明の電池は、前記記載の電池ケースを用いて、この電池ケース内部に、正極側活物質、負極側活物質を充填したことを特徴とする。

- 10 本発明の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施すことを特徴とする。

本発明の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする。

- 15 本発明の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にさらにニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする。

- 20 本発明の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、両面にニッケルーコバルト合金めっきを施し、次に電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明の表面処理鋼板について説明する。本発明の表面処理鋼板においては、電池ケースの内面側になる面と外面側になる面の表面処理層は異なった構成になっている。

まず、電池ケースの内面側になる面の表面処理層の第一の構成を詳細に説明す

る。第一の構成では内面側になる面にはニッケルーリン合金層が形成されている。この合金層を電池ケース内面に設けることにより、電池内部抵抗を低下させ電池性能たとえば電池寿命の向上を高めることができる。またニッケルーリン合金層を内層とする理由は、近年、D I 成形法、D T R 成形法等の缶成形方法の進歩によって缶材の厚さを薄くすることができるようになっているが、一方これらの電池における電池内部液は水酸化カリウムのような強アルカリであるため、このよ
5 うな強アルカリと接する缶内面の耐腐蝕性を金属ニッケル層より一層向上させておく必要があるためである。

なお、ニッケルーリン合金層の形成を電解めっき法で行った場合にはニッケルーリン合金層はアモルファス状態になっていて、リンの含有量に比例して耐腐蝕性が向上するが、同時にめっき層の硬度も増大する関係になっているために、硬度が上昇しすぎるとプレス成形時に内面層にクラックを生じて、鉄の素肌が露出して耐腐蝕性はかえって劣化してしまうことになる。そのため、リンの含有量を0.1～1.0%の範囲に限定してプレス成形時にクラック発生を防止する必要がある。
10 またニッケルーリン合金めっき層の厚みは0.1～4.0 μm であることが必要である。この理由はニッケルーリン合金層の厚みが0.1 μm 未満であると、電池内部抵抗の低減効果が得られないためであり、一方厚みが4 μm を超えると、正極合剤との密着性向上効果が飽和に達し、不経済となるためである。従ってニッケルーリン合金の単一層としないで、ニッケルーリン合金層の下層にさらにニッケルーコバルト合金層を形成せしめるような場合には上層のニッケルーリン合金層の
15 厚みを薄くすることができる。

ニッケルーリン合金層はワット浴電解めっき法で形成することが好ましい。ワット浴では硫酸ニッケル100～350 g/l、塩化ニッケル10～50 g/l、亜りん酸5～40 g/lの混合溶液で50～70℃、pH0.5～1.5で電流
25 密度3～15 A/dm²でめっきする。

次に、電池ケースの外面側になる面の表面処理層の最表層には、下記の理由か

らニッケルーコバルト合金層が設けられている。すなわち、ニッケルーコバルト合金層は、従来のニッケルめっき単独層の場合に比較し、パウダリング性に優れ、D I 成形法ならびにD T R 成形法における成形性に優れているからである。なお電池ケース外面に形成させるニッケルーコバルト合金層は光沢めっき層とすることが好ましい。ニッケルーコバルト合金層は優れた金属光沢色を有していて、電池の商品価値を向上させることができるからである。

この光沢めっきの場合にはニッケルーコバルト合金めっきの浴組成に市販光沢剤又はサッカリン等の光沢剤を若干量添加して行う。

具体的にはニッケルーコバルト合金めっきはスルファミン酸ニッケル塩浴に硫酸コバルトを添加してニッケルめっき層中にコバルトを混入する方法で行う。より具体的な浴組成の一例としてはスルファミン酸ニッケル400～800 g/l, 塩化ニッケル5～10 g/l, 硫酸コバルト1～30 g/l, ほう酸20～60 g/l の浴で、pHを4.0とし、60℃で空気攪拌しつつ10 A/dm²の電流密度で実施する。なお陰極には球状ニッケルをチタンバスケットに充填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用する。

この発明の第二の構成としては、電池ケース内面をニッケルーリン合金層（表層）とニッケルーコバルト合金層（下層）の二層とし、電池ケース外面も下層を非光沢性ニッケルーコバルト合金層とし、表層を光沢性ニッケルーコバルト合金層とする場合がある。

電池ケースにこのような非光沢性ニッケルーコバルト合金層（下層）を形成させる理由は、その上層のニッケルーリン合金層やニッケルーコバルト合金層に、プレス時にクラックを生じた場合でも、電池内の強アルカリ液が鉄材と直接接触して液漏れのような重大事故の発生を防止する必要があるためである。組成をニッケルーコバルト合金とする理由は、この合金が耐アルカリ腐蝕性に優れていること、プレス成形地のめっき層の伸びが良いためにクラックを生じ難いこと、最表層と同一成分のニッケルを含んでいるために、下地の鉄とも最表層のニッケル

ーリン合金層とも密着性に優れていることなどが理由である。

鋼板と最表層との中間層となるニッケルーコバルト合金層はニッケルーコバルト合金めっきで形成することが好ましい。ニッケルーコバルト合金めっきはスルファミン酸ニッケル浴に硫酸コバルトを添加してニッケルめっき層中にコバルトを混入する方法で行う。より具体的な実施態様としては、スルファミン酸ニッケル 400～800 g/l、塩化ニッケル 5～10 g/l、硫酸コバルト 1～30 g/l、ほう酸 20～60 g/l の浴で、pH を 4.0 とし、60℃ で空気攪拌しつつ 10 A/dm² の電流密度で実施する。なお陰極には球状ニッケルをチタンバスケットに充填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用することが好ましい。

本発明でいう電池内層のニッケルーコバルト合金層中のコバルト分は 0.1～4.0% の範囲にあることが好ましい。0.1% 未満ではコバルトに起因する耐腐蝕性効果が喪失するからで、4.0% を超えることは経済的に無駄だからである。ニッケルーリン合金層を形成する方法は、先に述べた方法でニッケルーコバルト合金めっき層を形成させた層上に第一の構成と同様の条件でめっき層を形成させる。上記、ニッケルーリン合金層またはニッケルーコバルト合金層の厚みはそれぞれ 0.1～4.0 μm であることが望ましい。さらに好ましくは 1.5～2.0 μm であることが望ましい。

次に本発明の表面処理鋼板の製造工程を図 1 に基づいて説明する。

20 (鋼板)

めっき原板として、通常低炭素アルミキルド鋼が好適に用いられる。さらにニオブ、ボロン、チタンを添加し非時効性極低炭素鋼も用いられる。通常、冷間圧延後、電解清浄、焼鈍、調質圧延した鋼帯を原板とする。

(ニッケルーリン合金めっき)

25 前記原板をアルカリ電解脱脂、水洗、硫酸または塩酸の酸洗（電解または浸漬）、水洗後の前処理を行った後、鋼板の片面又は両面にニッケルーリン合金め

つきを行う。ニッケルーリン合金めっきの浴は本発明では、ワット浴、スルファミン酸浴、塩化浴など公知のめっき浴のいずれであってもよい。

上記ニッケルーリン合金めっきの厚みが、電池ケース内面において $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は、ニッケルーリン合金めっき層中に存在するピンホールが多く、電池の電解液のアルカリ液中への鉄（鋼板）の溶出と鉄酸化物形成が多くなり好ましくない。また電池ケース外面においては耐食性が低くなり、同様に好ましくない。

次に、上記した電池ケース及び表面処理鋼板におけるニッケルーリン合金めっき及びニッケルーコバルト合金めっきの生成について述べると、ニッケルーリン合金めっきにおいてはニッケルめっき浴のワット浴垂りん酸を添加して行われる。具体的な一実施例には硫酸ニッケル（6水塩） 300g/l 、塩化ニッケル 45g/l 、ほう酸 40g/l に垂りん酸を H_3PO_3 として $0.3 \sim 2.0\text{g/l}$ の範囲で変量添加してニッケル層中に析出するりん量を調節する。

浴温は $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 、pHは最大 2.0 が好ましい。この場合のめっき層の厚みは $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

ニッケル・コバルト合金めっきの場合においても、ワット浴に硫酸コバルトを添加することによって、コバルトがニッケルと共析して表面処理層を形成する。

（電池ケースの説明）

次に、上記表面処理鋼板を用いた電池ケースの作成について説明する。

本発明の電池ケースは、上記のようにして作成した表面処理鋼板を、プレスを用いて筒形状に成形し、電池ケースを作成する。

本発明者らは、上記の表面処理鋼板を用いてアルカリ乾電池用の電池ケースに適用すると、電池性能は従来の電池ケースよりも優れた電池性能を有することを見いだした。

（電池ケース外面の構成）

本発明では、電池ケース外面の表面処理層の最表面には光沢性のニッケルーコ

バルト合金が形成されていることが好ましい。最表面に光沢性のニッケル-コバルト合金層が形成されていることによって、従来のニッケルめっき単独層が形成された表面処理鋼板をプレス成形する場合に比較してパウダリングを低く抑えることができる。また、ニッケル-コバルト合金層は、耐食性にも優れているからである。

なお、本発明では、光沢性のニッケル-コバルト合金層の下層には非光沢性のニッケル-コバルト合金層またはニッケル-リン合金層などの中間層を設けることもできる。このような中間層を設けることによって耐食性をさらに向上させ、電池ケースの外観全体の耐食性をも向上させることができるからである。

10 (電池ケース内面の構成)

本発明では、電池ケース内面の表面処理層の第1の態様は、ニッケル-リン合金層が形成されている場合である。また第2の態様は、上層(表層)にニッケル-リン合金層が形成されており、その下層にニッケル-コバルト合金層が形成されている場合である。

15 (実施例)

以下に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例1～6]

板厚0.25mmの冷延・焼鈍済みの低炭素アルミキルド鋼板をめっき原板として用いた。めっき原板の鋼化学組成は下記の通りである。

20 C : 0.04% (%は重量%を示す。以下すべて同じ)、Mn : 0.19%、
Si : 0.01%、P : 0.012%、S : 0.009%、
Al : 0.064%、N : 0.0028%

上記鋼板を、下記の条件でアルカリ電解脱脂した。

(アルカリ電解脱脂)

25 電解条件 ;

浴組成 : 苛性ソーダ 30g/l、

電流密度： 5 A/dm²（陽極処理）×10 秒

5 A/dm²（陰極処理）×10 秒

浴温： 70℃、

その後、硫酸酸洗（硫酸 50 g/l、浴温 30℃、20 秒浸漬）を行った後、下

5 記の条件で両面にニッケルーリン合金めっきを行った。

（ニッケルーリン合金めっき）

浴組成： 硫酸ニッケル 300 g/l

ほう酸 40 g/l

塩化ニッケル 45 g/l

10 ラウリル硫酸ソーダ 0.5 g/l

亜りん酸 10 g/l

浴温： 55 ± 2℃

pH： 1.5 ~ 2.0

攪拌： 空気攪拌

15 電流密度： 10 A/dm²

アノード： ニッケルペレット（チタンバスケットにニッケルペレット充填、ポリプロピレン製バッグでチタンバスケットを包む）

上記の条件で、両面にニッケルーリン合金めっきを行い、その厚みを上記条件
で電解時間を変化させて、ニッケルーリン合金めっき厚を変化させた。なお、各
20 面においてめっき厚みを変えたものも作成した。

（ニッケルーコバルト合金めっき）

ニッケルーリン合金めっきを施した後、さらに電池外面に相当する面の表面の
みに光沢性ニッケルーコバルト合金めっきを施す。この場合のニッケルーコバル
ト合金めっきはワット浴で行い、以下のようにワット浴に硫酸コバルトを各種添
25 加してニッケルめっき層中にコバルトを含有させた。

浴組成

スルファミン酸ニッケル	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	600 g/ l
塩化ニッケル	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 g/ l
硫酸コバルト	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5~20g/ l
硼酸	H_3BO_3	40 g/ l

5 浴pH: 4 (スルファミン酸で調整)

撹拌: 空気撹拌

浴温度: 60 °C

陰極電流密度: 10 A/dm²

アノード: Sペレット (INCO社製商品名、球状) をチタンバスケット

10 に装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

上記の条件で、硫酸コバルト添加量および電解時間を変えて、めっき被膜中のコバルト含有量、めっき厚を変化させた。

めっき層の厚みの測定はICPによって測定した。

[実施例7~10]

15 実施例1と同じめっき原板を用いて、両面に上記のニッケル-コバルト合金めっきを施した。その後、ケース外面となる面に実施例1と同じ条件でニッケル-コバルト合金めっきを施し、ついで実施例1と同じ条件でケース内面となる面にニッケル-リン合金めっきを施し表面処理鋼板を作成した。

[比較例]

20 電池ケースの内面になる面に下記の条件でニッケルめっきを施した (ニッケル-リン合金めっきではない)。

ニッケルめっき

浴組成 : 硫酸ニッケル 300 g/l

ほう酸 30 g/l

25 塩化ニッケル 45 g/l

ラウリル硫酸ソーダ 0.5 g/l

浴温 : $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$
pH : 4.0 - 4.5
攪拌 : 空気攪拌
電流密度 : 1.5 A/dm^2

- 5 以上の実施例および比較例にもとづいて作成した資料を表1に一覧表として示す。

表 1

実施例・比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例
内面	表層	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni
	めっき種類											
	めっき厚さ(μm)	1.5	1.5	1.8	1.8	2.0	2.0	0.1	1.5	2.5	4.0	2.0
	P含有量(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	めっき種類	—	—	—	—	—	—	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	—
	めっき厚さ(μm)	—	—	—	—	—	—	1.8	1.5	2.0	1.5	—
外面	成分含有量(%)	—	—	—	—	—	—	Co=1.5	Co=1.0	Co=1.5	Co=2.0	—
	めっき種類	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co
	めっき厚さ(μm)	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.8	1.0	0.5
	成分含有量(%)	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.2	Co=1.6	Co=1.5
	めっき種類	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co
	めっき厚さ(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.8	1.5
電池ケース内面内部抵抗(mΩ)		P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	Co=0.5	Co=0.5	Co=0.2	Co=0.8	Co=1.5
連続放電で0.9V到達時間(分)		86	88	89	88	88	87	88	87	86	87	90
		120	118	119	123	118	117	119	120	121	119	111

(電池ケース作製)

DI成形法による電池ケースの成形は、板厚0.38mmの上記表面処理鋼板を用い直径41mmのブランク径から直径20.5mmのカッピングの後、DI成形機でリドロおよび2段階のしごき成形を行って外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ56mmに成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ49.3mmのLR6型電池ケースを作製した。

一方：DTR成形法の電池ケースの作製は、板厚0.25mmの表面処理鋼板を用い、ブランク径58mmに打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ49.3mmのLR6型電池ケースを作製した。

(電池の製造)

上記のようにして電池ケースを作成した後、次のようにして単3型(LR6)アルカリマンガン電池を製造した。

まず、二酸化マンガんと黒鉛を重量比で10:1の割合で採取し、これに水酸化カリウム(8mol)を添加混合して、正極合剤を作製した。次いで、この正極合剤を金型中で加圧プレスして、所定寸法のドーナツ形状の正極合剤ペレットを作製し、電池ケース内に圧挿入した。次に、負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着した。

次いで、ビニロン製不織布からなるセパレータを、電池ケースに圧着したペレットの内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池ケース内に挿入した。さらに、負極板に絶縁体のガスケットを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、カシメ加工を行ってアルカリマンガン電池の完成品を作製した。

なお、黒鉛を電池ケースの内面に塗布することも電池性能を向上させ好ましい。この場合、黒鉛80重量部に熱硬化性エポキシ樹脂20重量部をメチルエチルケトンで希釈して、電池ケース内面にエアースプレーした後、150℃×15分乾

燥させる。

このようにして作製した電池について以下のようにして電池性能を評価した。
この結果を表1に示す。なお、いずれの測定試験も1ケースずつの測定では誤差
が大きいため、30ケースを1測定単位として3回繰り返し、測定を行った。

- 5 表1において比較例はケース内面になる面にニッケルめっき単独層が形成され
ている表面処理鋼板を用いて電池ケースをプレス成形したものである。これに対
して実施例1～6はケース内面になる面にニッケルーリン合金めっき単独層が形
成されている表面処理鋼板を用いて電池ケースをプレス成形した場合であり、ま
た実施例7～10はニッケルーコバルト合金めっき層を下層として表面層をニッ
10 ケルーリン合金層とした表面処理鋼板を用いて電池ケースをプレス成形した場合
である。

- これらの電池ケースに活物質を充填して、LR-6サイズの電池を作成した。
20日間60℃保存した試料について2オームで連続放電させた場合の終止電圧
0.9Vに到達するまでの持続時間(分)を測定した。この結果、実施例の本発明試
15 料の持続時間は比較例より長く、本発明の表面処理鋼板で作成したアルカリ電池
の性能が優れていることが明らかである。

なお、本発明は、電池ケースのケース壁を薄肉化する手段としてのDI成形法
やDTR成形法に限らず、従来法の多段の深絞り成形法においても、電池性能、
パウダリング性、疵付き性等の改善が得られ、好適に用いることができた。

20

産業上の利用可能性

- 本発明のニッケルーリン合金めっき面を電池活物質接触面として単独でまたは
ニッケルーコバルト合金面と組み合わせた表面処理鋼板を使用した場合には、従
来のニッケル単独面の表面処理鋼板を使用した場合より電池性能において優れた
25 硬化が認められる。

請 求 の 範 囲

1. 内面にニッケルーリン合金層が形成されている電池ケース。
2. 内面には、ニッケルーリン合金層が形成されており、外面にはニッケルー
5 コバルト合金層が形成されている電池ケース。
3. 内面にはニッケルーリン合金層が形成され、外面の表層にはニッケルーコ
バルト合金層が形成され、さらに外面の下層にはニッケルーリン合金層が形成さ
れている電池ケース。
4. 内面の表層にはニッケルーリン合金層が形成され、内面の下層にはニッケ
10 ルーコバルト合金層が形成され、外面の表層にはニッケルーコバルト合金層が形
成され、外面の下層にはニッケルーコバルト合金層が形成されている電池ケース。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の電池ケースが、絞り成形法、D I 成形法
又はD T R 成形法によって得られたものである電池ケース。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の前記ニッケルーリン合金層中のリン含有
15 量が0.1～1.0重量%の範囲にある電池ケース。
7. 請求項2または3に記載の前記外面側になる面の表層のニッケルーコバル
ト合金層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にある電池ケース。
8. 請求項4記載の電池ケースにおける前記外面下層ニッケルーコバルト合金
層中のコバルト含有量が0.1～1.0重量%の範囲にあって、かつ前記内面のニ
20 ッケルーコバルト合金層中のコバルト含有量が1.0～2.0重量%の範囲にある
電池ケース。
9. 請求項1～8のいずれかに記載の前記ニッケルーリン合金層の厚さが0.1
～4.0 μm の範囲にある電池ケース。
10. 請求項2～8のいずれかに記載の前記ニッケルーコバルト合金層の厚さ
25 が0.1～2.0 μm の範囲にある電池ケース。
11. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面に

ニッケル－リン合金層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

1 2. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面にニッケル－リン合金層が形成されており、外面側になる面にニッケル－コバルト合金層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

5 1 3. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面にニッケル－リン合金層が形成されており、外面側になる面の表層にはニッケル－コバルト合金層が形成されて、外面側になる面の下層にはニッケル－リン合金層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

10 1 4. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面の表層にはニッケル－リン合金層が形成され、内面側になる面の下層にはニッケル－コバルト合金層が形成されており、外面側になる面の表層にはニッケル－コバルト合金層が形成され、外面側になる面の下層にはニッケル－コバルト合金層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

15 1 5. 請求項 1 1～1 4 のいずれかに記載の前記ニッケル－リン合金層中のリン含有量が 0. 1～1. 0 重量%の範囲にある電池ケース用表面処理鋼板。

1 6. 請求項 1 2 又は 1 3 に記載の前記外面側になる面の表層のニッケル－コバルト合金層中のコバルト含有量が 0. 1～1. 0 重量%の範囲にある電池ケース用表面処理鋼板。

20 1 7. 請求項 1 4 記載の表面処理鋼板における外面下層のニッケル－コバルト合金層中のコバルト含有量が 0. 1～1. 0 重量%の範囲にあって、かつ内面下層のニッケル－コバルト合金層中のコバルト含有量が 1. 0～2. 0 重量%の範囲にある電池ケース又は電池ケース用表面処理鋼板。

1 8. 請求項 1 1～1 7 のいずれかに記載の前記ニッケル－リン合金層の厚さが 0. 1～4. 0 μm の範囲にある電池ケース用表面処理鋼板。

25 1 9. 請求項 1 2～1 7 のいずれかに記載のニッケル－コバルト合金層の厚さが 0. 1～2. 0 μm の範囲にある電池ケース用表面処理鋼板。

20. 請求項1～10のいずれかの電池ケースを用いて、この電池ケース内部に、正極側活物質、負極側活物質を充填した電池。

21. 電池ケース用の表面処理鋼板を製造する方法であって、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施すことを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。
5

22. 電池ケース用の表面処理鋼板を製造する方法であって、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。

23. 電池ケース用の表面処理鋼板を製造する方法であって、ケース内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にさらにニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。
10

24. 電池ケース用の表面処理鋼板を製造する方法であって、両面にニッケルーコバルト合金めっきを施し、次に電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金めっきを施し、外面側になる面にニッケルーコバルト合金めっきを施すことを特徴とする電池用表面処理鋼板の製造方法。
15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No. .
 PCT/JP98/03056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ H01M2/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ H01M2/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 58-42164, A (FDK Corp.), March 11, 1983 (11. 03. 83), Claims ; page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 5 (Family: none)	1, 5, 6, 9, 11, 14, 15, 18, 20, 21
A		2-4, 7, 8, 10, 12, 13, 16, 17, 19, 22-24
A	JP, 62-264550, A (FDK Corp.), November 17, 1983 (17. 11. 83), Claims (Family: none)	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search July 17, 1998 (17. 07. 98)		Date of mailing of the international search report July 28, 1998 (28. 07. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁶ H01M 2/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁶ H01M 2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 58-42164, A (富士電気化学株式会社) 11, 3月, 1983 (11. 03. 83), 特許請求の範囲、第2頁左上欄第14行~右上欄第5行, (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9, 11, 14, 15, 18, 20, 21 2-4, 7, 8, 10, 12, 13, 16, 17, 19, 22-24
A		
A	JP, 62-264550, A (富士電気化学株式会社) 17, 11月, 1983 (17. 11. 83), 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17. 07. 98

国際調査報告の発送日
28.07.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
小川 武

4K 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435